

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-298538

(43)Date of publication of application : 10.11.1998

(51)Int.Cl.

C09K 3/14  
B24B 37/00  
C09C 1/68  
H01L 21/304  
// C01F 17/00

(21)Application number : 09-112396

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 30.04.1997

(72)Inventor : ASHIZAWA TORANOSUKE  
YOSHIDA MASATO  
TERASAKI HIROKI  
KURATA YASUSHI  
MATSUZAWA JUN  
TANNO KIYOHITO  
OTSUKI HIROTO

## (54) CERIUM OXIDE ABRASIVE MATERIAL AND POLISHING OF SUBSTRATE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cerium oxide abrasive material capable of polishing the surface of an SiO<sub>2</sub> insulation film, etc., at a high speed to a flawless state.

SOLUTION: An Si wafer having an SiO<sub>2</sub> insulation film produced by TEOS- CVD method is polished with a slurry polishing agent produced by using cerium oxide particles containing  $\geq 90\%$  particles having particle diameter of 20-1,500 nm measured by electron microscope observation based on the total number of the abrasive particles and containing  $\geq 90$  vol.% of particles having particle diameter of 100-1,500 nm measured by electron microscope observation based on the total volume of the particles and dispersing the above particles in a medium.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-298538

(43) 公開日 平成10年(1998)11月10日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 0 9 K 3/14  
B 2 4 B 37/00  
C 0 9 C 1/68  
H 0 1 L 21/304  
// C 0 1 F 17/00

識別記号

5 5 0

3 2 1

F I

C 0 9 K 3/14 5 5 0 D  
B 2 4 B 37/00 H  
C 0 9 C 1/68  
H 0 1 L 21/304 3 2 1 P  
C 0 1 F 17/00 A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-112396

(22) 出願日 平成9年(1997)4月30日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 芦沢 寅之助

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社茨城研究所内

(72) 発明者 吉田 誠人

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社筑波開発研究所内

(72) 発明者 寺崎 裕樹

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社筑波開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化セリウム研磨剤及び基板の研磨法

(57) 【要約】

【課題】  $\text{SiO}_2$  絶縁膜等の被研磨面を傷なく高速に  
研磨する酸化セリウム研磨剤を提供する。

【解決手段】  $\text{TEOS-CVD}$ 法で作製した $\text{SiO}_2$   
絶縁膜を形成させた $\text{Si}$ ウエハを、電子顕微鏡による観  
察で粒子径が $20\text{nm}$ 以上 $1500\text{nm}$ 以下である粒子  
が全数の $90\%$ 以上、または 電子顕微鏡による観察で  
粒子径が $100\text{nm}$ 以上 $1500\text{nm}$ 以下である粒子が  
全体積の $90\%$ 以上である酸化セリウム粒子を媒体に分  
散させたスラリー研磨剤で研磨する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子顕微鏡による観察で粒子径が20nm以上1500nm以下である粒子が全数の90%以上である酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含む酸化セリウム研磨剤。

【請求項2】 電子顕微鏡による観察で粒子径が20nm以上800nm以下である粒子が全数の90%以上である請求項1記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項3】 電子顕微鏡による観察で粒子径が100nm以上1500nm以下である粒子が全体積の90%以上である酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含む酸化セリウム研磨剤。

【請求項4】 電子顕微鏡による観察で粒子径が100nm以上800nm以下である粒子が全体積の90%以上である請求項3記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項5】 電子顕微鏡による観察で粒子径が300nm以上1500nm以下である粒子が全体積の90%以上である請求項3記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項6】 スラリーが分散剤を含む請求項1～5各項記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項7】 媒体が水である請求項1～6各項記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項8】 分散剤が水溶性有機高分子、水溶性陰イオン界面活性剤、水溶性非イオン性界面活性剤及び水溶性アミンから選ばれる少なくとも1種である請求項1～8各項記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項9】 スラリーのpHが7以上10以下のスラリーである請求項1～8各項記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項10】 請求項1～9各項記載の酸化セリウム研磨剤で所定の基板を研磨することを特徴とする基板の研磨法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、酸化セリウム研磨剤及び基板の研磨法を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、半導体装置の製造工程において、プラズマ-CVD、低圧-CVD等の方法で形成されるSiO<sub>2</sub>絶縁膜等無機絶縁膜層を平坦化するための化学機械研磨剤としてコロイダルシリカ系の研磨剤が一般的に検討されている。コロイダルシリカ系の研磨剤は、シリカ粒子を四塩化珪酸を熱分解する等の方法で粒成長させ、アンモニア等のアルカリ金属を含まないアルカリ溶液でpH調整を行って製造している。しかしながら、このような研磨剤は無機絶縁膜の研磨速度が充分な速度を持たず、実用化には低研磨速度という技術課題がある。

【0003】 一方、フォトリソ用ガラス表面研磨として、酸化セリウム研磨剤が用いられている。酸化セリウム粒子はシリカ粒子やアルミナ粒子に比べ硬度が低く、

したがって研磨表面に傷が入りにくいことから仕上げ鏡面研磨に有用である。また、酸化セリウムは強い酸化剤として知られるように化学的活性な性質を有している。この利点を活かし、絶縁膜用化学機械研磨剤への適用が有用である。しかしながら、フォトリソ用ガラス表面研磨用酸化セリウム研磨剤をそのまま無機絶縁膜研磨に適用すると、粒子径が大きく、そのため絶縁膜表面に目視で観察できる研磨傷が入ってしまう。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、SiO<sub>2</sub>絶縁膜等の被研磨面を傷なく高速に研磨することが可能な酸化セリウム研磨剤及び基板の研磨法を提供するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の酸化セリウム研磨剤は、電子顕微鏡による観察で粒子径が20nm以上1500nm以下である粒子が全数の90%以上である酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含むものである。電子顕微鏡による観察で粒子径が20nm以上800nm以下である粒子が全数の90%以上であるものが好ましい。本発明の他の酸化セリウム研磨剤は、電子顕微鏡による観察で粒子径が100nm以上1500nm以下である粒子が全体積の90%以上である酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含むものである。電子顕微鏡観察で粒子径が100nm以上800nm以下である粒子が全体積の90%以上であるものが好ましい。又電子顕微鏡による観察で粒子径が300nm以上1500nm以下である粒子が全体積の90%以上であるものが好ましい。

【0006】 本発明の基板の研磨法は、上記の酸化セリウム研磨剤で所定の基板を研磨することを特徴とするものである。

【0007】 本発明は電子顕微鏡による観察で粒子径が20nm以上1500nm以下である粒子が全数の90%以上である酸化セリウム粒子、又は電子顕微鏡による観察で粒子径が100nm以上1500nm以下である粒子が全体積の90%以上である酸化セリウム粒子を使用することにより、SiO<sub>2</sub>絶縁膜等の被研磨面に傷をつけることなく、高速に研磨できることを見出したことによりなされたものである。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 一般に酸化セリウムは、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩等のセリウム化合物を焼成することによって得られる。TEOS-CVD法等で形成されるSiO<sub>2</sub>絶縁膜は1次粒子径が大きく、かつ結晶歪が少ないほど、すなわち結晶性がよいほど高速研磨が可能であるが、研磨傷が入りやすい傾向がある。そこで、本発明で用いる酸化セリウム粒子は、あまり結晶性を上げないで作製される。また、半導体チップ研磨に使用することから、アルカリ金属およびハロゲン類の含有率は1ppm

以下に抑えることが好ましい。

【0009】本発明において、酸化セリウム粒子を作製する方法として焼成法が使用できる。ただし、研磨傷が入らない粒子を作製するためにできるだけ結晶性を上げない低温焼成が好ましい。セリウム化合物の酸化温度が300℃であることから、焼成温度は700℃以上900℃以下が好ましい。

【0010】本発明における酸化セリウムスラリーは、上記の方法により製造された酸化セリウム粒子を含有する水溶液又はこの水溶液から回収した酸化セリウム粒子、水及び必要に応じて分散剤となる組成物を分散させることによって得られる。ここで、酸化セリウム粒子の濃度には制限は無いが、懸濁液の取り扱い易さから0.5～10重量%の範囲が好ましい。また分散剤としては、金属イオン類を含まないものとして、アクリル酸重合体及びそのアンモニウム塩、メタクリル酸重合体及びそのアンモニウム塩、ポリビニルアルコール等の水溶性有機高分子類、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウム等の水溶性陰イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリエチレングリコールモノステアレート等の水溶性非イオン性界面活性剤、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等の水溶性アミン類などが挙げられる。これらの分散剤の添加量は、スラリー中の粒子の分散性及び沈降防止性などから酸化セリウム粒子100重量部に対して0.01重量部から5重量部の範囲が好ましく、その分散効果を高めるためには分散処理時に分散機の中に粒子と同時に入れることが好ましい。

【0011】これらの酸化セリウム粒子を水中に分散させる方法としては、通常の攪拌機による分散処理の他に、ホモジナイザー、超音波分散機、ボールミルなどを用いることができる。特に酸化セリウム粒子を1μm以下の微粒子として分散させるためには、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、媒体攪拌式ミルなどの湿式分散機を用いることが好ましい。また、スラリーのアルカリ性を高めたい場合には、分散処理時又は処理後にアンモニア水などの金属イオンを含まないアルカリ性物質を添加することができる。

【0012】本発明の酸化セリウム研磨剤は、上記スラリーをそのまま使用してもよいが、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン等の添加剤を添加して研磨剤とすることができる。

【0013】本発明の酸化セリウム研磨剤が使用される無機絶縁膜の作製方法として、定圧CVD法、プラズマCVD法等が挙げられる。定圧CVD法によるSiO<sub>2</sub>絶縁膜形成は、Si源としてモノシラン：SiH<sub>4</sub>、酸素源として酸素：O<sub>2</sub>を用いる。このSiH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>系酸化反応を400℃程度以下の低温で行わせることにより得られる。高温リフローによる表面平坦化を図るために

リン：Pをドーブするときには、SiH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-PH<sub>3</sub>系反応ガスを用いることが好ましい。プラズマCVD法は、通常の熱平衡下では高温を必要とする化学反応が低温でできる利点を有する。プラズマ発生法には、容量結合型と誘導結合型の2つが挙げられる。反応ガスとしては、Si源としてSiH<sub>4</sub>、酸素源としてN<sub>2</sub>Oを用いたSiH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>O系ガスとテトラエトキシシラン（TEOS）をSi源に用いたTEOS-O<sub>2</sub>系ガス（TEOS-プラズマCVD法）が挙げられる。基板温度は250℃～400℃、反応圧力は67～400Paの範囲が好ましい。このように、本発明のSiO<sub>2</sub>絶縁膜にはリン、ホウ素等の元素がドーブされていても良い。

【0014】所定の基板として、半導体基板すなわち回路素子と配線パターンが形成された段階の半導体基板、回路素子が形成された段階の半導体基板等の半導体基板上にSiO<sub>2</sub>絶縁膜層が形成された基板が使用できる。このような半導体基板上に形成されたSiO<sub>2</sub>絶縁膜層を上記酸化セリウム研磨剤で研磨することによって、SiO<sub>2</sub>絶縁膜層表面の凹凸を解消し、半導体基板全面に渡って平滑な面とする。ここで、研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダーと研磨布（パッド）を貼り付けた（回転数を変更可能なモータ等を取り付けてある）定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。また、研磨布にはスラリーが溜まる様な溝加工を施すことが好ましい。研磨条件には制限はないが、定盤の回転速度は半導体が飛び出さない様に100rpm以下の低回転が好ましく、半導体基板にかかる圧力は研磨後に傷が発生しない様に1kg/cm<sup>2</sup>以下が好ましい。研磨している間、研磨布にはスラリーをポンプ等で連続的に供給する。この供給量には制限はないが、研磨布の表面が常にスラリーで覆われていることが好ましい。

【0015】研磨終了後の半導体基板は、流水中で良く洗浄後、スピンドライヤ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。このようにして平坦化されたSiO<sub>2</sub>絶縁膜層の上に、第2層目のアルミニウム配線を形成し、その配線間および配線上に再度上記方法によりSiO<sub>2</sub>絶縁膜を形成後、上記酸化セリウム研磨剤を用いて研磨することによって、絶縁膜表面の凹凸を解消し、半導体基板全面に渡って平滑な面とする。この工程を所定数繰り返すことにより、所望の層数の半導体を製造する。

【0016】本発明の酸化セリウム研磨剤は、半導体基板に形成されたSiO<sub>2</sub>絶縁膜だけでなく、所定の配線を有する配線板に形成されたSiO<sub>2</sub>絶縁膜、ガラス、窒化ケイ素等の無機絶縁膜、フォトマスク・レンズ・プリズムなどの光学ガラス、ITO等の無機導電膜、ガラス及び結晶質材料で構成される光集積回路・光スイッチング素子・光導波路、光ファイバの端面、シンチレ-

タ等の光学用単結晶、固体レーザー単結晶、青色レーザー用LEDサファイア基板、SiC、GaP、GaAs等の半導体単結晶、磁気ディスク用ガラス基板、磁気ヘッド等を研磨するために使用される。このように本発明において所定の基板とは、SiO<sub>2</sub>絶縁膜が形成された半導体基板、SiO<sub>2</sub>絶縁膜が形成された配線板、ガラス、窒化ケイ素等の無機絶縁膜、フォトマスク・レンズ・プリズムなどの光学ガラス、ITO等の無機導電膜、ガラス及び結晶質材料で構成される光集積回路・光スイッチング素子・光導波路、光ファイバーの端面、シンチレータ等の光学用単結晶、固体レーザー単結晶、青色レーザー用LEDサファイア基板、SiC、GaP、GaAs等の半導体単結晶、磁気ディスク用ガラス基板、磁気ヘッド等を含む。

【0017】

【実施例】

（酸化セリウム粒子の作製）炭酸セリウム水和物（純度99.9%）2.5kgを白金製の容器に入れ、800℃で2時間空气中で焼成することにより黄白色の粉末を得た。この粉末をX線回折法で同定したところ酸化セリウムであることを確認した。

【0018】（酸化セリウムスラリー1の作製）上記の酸化セリウム粉末80gを脱イオン水800g中に分散して、これにポリアクリル酸アンモニウム塩8gを添加後、遊星ボールミル（フリッチェ社製、商品名P-5型）を用いて2300rpmで30分間分散処理を施すことにより、乳白色の酸化セリウムスラリーを1得た。このスラリーのpHは9.1であった。走査型電子顕微鏡でこのスラリーの粒度分布を調べたところ、全数の90%以上が20nm～800nmの範囲にあり、全重量の90%以上が100nm～800nmの範囲に分布していた。

【0019】（酸化セリウムスラリー2の作製）上記の酸化セリウム粉末1kgをジェットミルにて微粉碎して酸化セリウム微粉末を得た。この酸化セリウム微粉末100gを脱イオン水1kg中に分散して、これにポリアクリル酸アンモニウム塩10gを添加後、出力150Wの超音波振動子を用いて10分間分散処理を施すことに\*

\*より、乳白色の酸化セリウムスラリー2を得た。このスラリーのpHは8.3であった。走査型電子顕微鏡でこのスラリーの粒度分布を調べたところ、全数の90%以上が100nm～800nmの範囲にあり、全重量の90%以上が300nm～1500nmの範囲に分布していた。

【0020】（絶縁膜層の研磨）保持する基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーにTEOS-プラズマCVD法で作製したSiO<sub>2</sub>絶縁膜を形成させたSiウエハをセットし、多孔質ウレタン樹脂性の研磨パッドを貼り付けた定盤上に絶縁膜を下にしてホルダーを載せ、さらに加工加重が160g/cm<sup>2</sup>になるように重しを載せた。定盤上に上記2種類の酸化セリウムスラリー（固形分：2.5wt%）を35cc/minの速度で滴下しながら、定盤を30rpmで3分間回転させ、絶縁膜を研磨した。研磨後ウエハをホルダーから取り外して、流水で良く洗浄後、超音波洗浄機によりさらに20分間洗浄した。洗浄後、ウエハをスピントライヤーで水滴を除去し、120℃の乾燥機で10分間乾燥させた。光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定した結果、この研磨によりスラリー1、2はそれぞれ640nm、750nmの絶縁膜が削られ、ウエハ前面に渡って均一の厚みになっていることがわかった。また、目視では絶縁膜表面には傷が見られなかった。

【0021】比較例

実施例と同様にTEOS-CVD法で作製したSiO<sub>2</sub>絶縁膜を形成させたSiウエハについて、市販シリカスラリー（キャボット社製、商品名SS225）を用いて研磨を行った。この市販スラリーのpHは10.3で、SiO<sub>2</sub>粒子を12.5wt%含んでいるものである。研磨条件は実施例と同一である。その結果、研磨による傷は見られず、また均一に研磨がなされたが、3分間の研磨により75nmの絶縁膜層しか削れなかった。

【0022】

【発明の効果】本発明の研磨剤により、SiO<sub>2</sub>絶縁膜等の被研磨面を傷なく高速に研磨することが可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 倉田 靖  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内

(72)発明者 松沢 純  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内

(72)発明者 丹野 清仁  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 大槻 裕人  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内